



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00823

(22) Data de depozit: 14.09.2010

(41) Data publicării cererii:
30.03.2011 BOPI nr. 3/2011

(71) Solicitant:
• PSV COMPANY SA BUCUREȘTI,
STR. GENERAL BUDIȘTEANU NR.11 BIS,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• INCDIE ICPE-CA BUCUREȘTI,
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• ANICĂI LIANA JEANINA,
STR.BRAȘOVENI NR.3, BL.7, SC.2, AP.59,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• PETICA AURORA, STR.VALEA BUZĂULUI
NR.5, BL.G12, SC.D, AP.38, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU ELECTROCHIMIC DE SINTEZĂ A TiO_2 ANATAS
DIN LICHIDE IONICE PE BAZĂ DE CLORURĂ DE CHOLINA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu electrochimic de obținere a TiO_2 sub formă de pulbere alcătuită din particule nanocristaline, procedeu care utilizează, drept electrolit, lichide ionice pe bază de clorură de colina, bioxidul de titan fiind folosit ca material semiconductor în domeniul fotoelectric, fotocatalitic și optic. Procedeu conform invenției constă în dizolvarea electrochimică a unui anod de titan, sub acțiunea unui curent continuu de 2...5 A/dm², timp de 2...6 h, la o temperatură cuprinsă între 40...70°C, într-un electrolit format din amestecuri eutectice de clorură de colina și etilenglicol în raport molar de 1:1, sau clorură de colina și uree în raport molar de 1:2, la care se adaugă 0,004...0,006 M bromură de tetrabutilamoniu și etanol, într-un raport volumic de 2:1 și 1:1 față de lichidul ionic, obținându-se

un produs intermediar, care, după separarea din mediul de reacție, este spălat cu etanol, uscat și calcinat la o temperatură de 500°C, rezultând în final o pulbere de TiO_2 sub formă anatas, cristalină, cu randament anodic de formare cuprins între 85...97%, cu dimensiuni ale particulelor de 10...20 nm, cu suprafața specifică de 60...90 m²/g având un diametru mediu al porilor de 3,8 nm și un volum al porilor de 0,2 cm³/g, absorbția în domeniul vizibil al luminii având un maxim de 525 nm și un randament de degradare fotocatalitică a compușilor organici/anorganici poluanți de peste 90%.

Revendicări: 2
Figuri: 6



PROCEDEU ELECTROCHIMIC DE SINTEZA A TiO₂ ANATAS DIN LICHIDE IONICE PE BAZA DE CLORURA DE CHOLINA

Inventia se refera la un procedeu electrochimic de obtinere a dioxidului de titan sub forma de pulbere solida alcatuita din particule nanocristaline, utilizand drept electrolit lichide ionice pe baza de clorura de colina, cu impact minim asupra mediului.

Este cunoscut faptul ca TiO₂ este un material semiconductor cu o larga varietate de aplicatii in domeniile fotoelectric, fotocatalitic si optic.

Actiunea fotocatalitica a TiO₂ se manifesta prin oxidarea majoritatii materialelor organice si anorganice, datorita prezentei catorva tipuri de specii active oxidative produse pe suprafata sa sub actiunea luminii, respectiv: golurile libere sau atrase, radicalii OH⁻, O₂⁻ si O₂, care au si rolul de a inactiva si distruge un spectru larg de microorganisme, incluzand bacterii, virusi, fungi si alge, conferind suprafetelor acoperite cu TiO₂ caracteristici de auto-sterilizare.

Sinteza nanopulberilor de TiO₂ se realizeaza de obicei prin metode sol-gel, hidrotermale, fizice si uneori prin tehnici electrochimice, utilizand medii organice si compusi ai titanului cum sunt TiCl₃, TiO(SO₄), (NH₄)₂TiO(C₂O₄).

Procedeele cunoscute pentru obtinerea nanopulberilor cristaline de TiO₂ sub forma anatas au la baza in principal metode chimice de formare, respectiv:

- in brevetul de inventie US 2009/0061230 A1, o halogenura hidrolizabila organica sau anorganica de titan tetravalent reactioneaza cu un poliol, de exemplu dietilenglicol, in prezenta unei mici cantitati de apa la o temperatura de circa 160°C, timp de 4 ore; amestecul de reactie este ulterior racit la temperatura camerei, separat prin centrifugare, spalat cu acetona si uscat, rezultand particule de TiO₂ de circa 5 nm. Dezavantajul acestui procedeu consta in utilizarea unor reactivi organici care necesita manipulare specifica si o temperatura de sinteza ridicata care necesita reactoare speciale care functioneaza sub vid;

- brevetul de inventie US 2009/ 0286676 A1 utilizeaza sinteza sol-gel pentru obtinerea TiO₂, in care catalizatorii de acid si baza sunt adaugati unei solutii de alcoxid de titan in solvent organic in doua trepte distincte, rezultand, dupa calcinare la temperatura ridicata, pulbere de TiO₂ anatas cu mezoporozitate crescuta; dezavantajul procedeului il reprezinta utilizarea unor acizi si baze tari, cum este cazul HCl, NH₄OH, care necesita precautii pentru manipulare, ca si durata mare de sinteza, de minim 24 ore pentru formarea solului;

- brevetul de inventie SUA 2009/ 0252693 A1 prezinta obtinerea unei dispersii de nanoparticule de TiO₂ in urma reactiei de hidroliza a unui alcoxid de titan, in special izopropoxidul de titan in prezenta unui solvent de complexare de tipul etilenglicol, dietilenglicol



sau polietilenglicoli cu masa moleculara intre 200 si 600, intr-un raport molar 1:3 si in prezenta unui inhibitor de policondensare din categoria acizilor minerali, de exemplu HCl sau CH₃COOH; dezavantajul consta in utilizarea unor reactivi organici ca sursa de titan care necesita precautii in manipulare si utilizare, ca si in temperaturile ridicate de sinteza, de peste 100°C;

- brevetul US 6,517,804 B1 utilizeaza adaosul de gheata sau apa distilata cu gheata care se aplica unei solutii pure de tetraclorura de titan, TiCl₄ astfel incat concentratia finala sa fie mai mare de 1,5M, etapa urmata de o dilutie a solutiei apoase formate pana la 0,1-0,2M Ti⁴⁺, iar solutia finala in care se formeaza clorura de titanil este lasata timp de 2-20 ore la 15-70°C pentru formarea precipitatului, care ulterior este filtrat, spalat si uscat; dezavantajul acestui procedeu consta in utilizarea unor reactivi organici destul de costisitori ca sursa de ioni de titan, care suplimentar necesita precautii de manipulare.

Procedee electrochimice cunoscute de obtinere a nanopulberii de TiO₂ au fost raportate in [K.Kamada, M.Mukai, Y.Matsumoto, *Electrodeposition of titanium(IV) oxide film from sacrificial titanium anode in I₂-added acetone bath*, Electrochimica Acta 47 (2002) 3309-3313; X.Fu Zhou, D.Bao Chu, C.Jian Lin, *Anodic dissolution of spongy titanium in ethanol solution for preparation of nano-sized TiO₂ powder*, Electrochimica Acta 47 (2002) 2769-2773], cand s-a utilizat dizolvarea anodica a unui electrod din titan in diferite medii organice, fie un electrolit continand 1 g/L iod in acetona, fie 5mM bromura de tetrabutilamoniu in etanol. Dezavantajul celor doua metode de mai sus il reprezinta volatilitatea accentuata atat a acetonei, cat si a etanolului ca electroliti suport, ceea ce conduce la modificarea concentratiei pe parcursul procesului electrochimic, mai ales odata cu cresterea temperaturii ca rezultat al efectului termic in conditiile tensiunii relativ mari aplicate, de circa 20-50V.

Procedee de sinteza a nanopulberii de TiO₂ utilizand un mediu de lichide ionice (definite ca topituri fluide la temperaturi sub 100°C) au fost raportate in [S.Miao, Z.Miao, Z.Liu, B.Han, H.Zhang, J.Zhang, *Synthesis of mesoporous TiO₂ films in ionic liquid dissolving cellulose*, Microporous and Mesoporous Materials 95 (2006) 26-30], cand s-a utilizat clorura de 1-alil-3-metil imidazol, in care s-a dizolvat celuloza – cu influenta asupra morfologiei finale si sursa de titan, respectiv tetrabutiloxidul de titan. Un dezavantaj al acestei solutii il reprezinta faptul ca toate sistemele de lichide ionice pe baza cationului imidazolic necesita operarea in atmosfera controlata, iar costul acestui reactiv este inca destul de ridicat.

Un nou sistem de lichide ionice cu o buna stabilitate sub actiunea apei si a aerului a fost raportat in [Brevet US 2004/0097755 A1] si are la baza amestecurile eutectice dintre o sare cuaternara de amoniu, respectiv clorura de 2-hidroxietyl-trimetil-amoniu, cunoscuta si drept clorura de colina si un compus capabil de a conduce la formarea unor legaturi de hidrogen, din

clasa amidelor (ureea), a alcoolilor (etilenglicol), a acizilor carboxilici sau a sarurilor metalice hidratate. Aceste sisteme au un impact minim asupra mediului si preturi accesibile, fiind in special utilizate pentru electrodepunerea metalelor cu structura nanocristalina si sinteze organice.

Problema pe care o rezolva inventia este stabilirea conditiilor optime pentru sinteza electrochimica a TiO_2 prin dizolvarea anodica a unui electrod de titan intr-un electrolit pe baza de lichide ionice care au la baza amestecuri eutectice de tip clorura de colina-uree (1:2 rapoarte molare) si clorura de colina - etilenglicol (1:1 rapoarte molare), cu adaosuri de bromura de tetrabutilamoniu si etanol.

Procedeeul, conform inventiei, elimina dezavantajele procedeeelor cunoscute prin aceea ca se dizolva electrochimic un anod de titan, sub actiunea unui curent continuu, la densitati de curent in domeniul $2...5 A/dm^2$, la o temperatura de $40...70^\circ C$, timp de $2...6$ ore, intr-un mediu electrolitic din lichide ionice pe baza de amestecuri eutectice clorura de colina- etilenglicol (1:1 raport molar, notat ILEG) sau clorura de colina-uree (1:2 raport molar, notat IL), la care se adauga $0.004...0.006M$ bromura de tetrabutilamoniu si etanol intr-un raport volumic de 2:1 si 1:1 fata de lichidul ionic, obtinandu-se un produs intermediar care, dupa separarea din mediul de reactie, este spalata cu etanol, uscata si calcinata la $500^\circ C$, rezultand in final o nanopulbere de TiO_2 sub forma anatas cristalina, mezoporoasa, cu dimensiuni ale particulelor de $10...20$ nm, suprafata specifica de $60...90m^2/g$ si o activitate fotocatalitica superioara.

Procedeeul conform inventiei prezinta urmatoarele avantaje:

- este usor de aplicat, in conditii tehnologice accesibile, cu utilaje simple, fara necesitatea supravegherii permanente a procesului;
- este un procedeeu cu impact minim asupra mediului, ce utilizeaza reactivi chimici care nu necesita masuri speciale de manipulare; clorura de colina este un reactiv care apartine "chimiei verzi", fiind cunoscuta si drept vitamina B4, utilizata ca adaos in hrana pasarilor iar ureea este ingrasamant agricol;
- permite operarea in conditii atmosferice, deoarece aceste sisteme de lichide ionice nu sunt inflamabile, au o presiune de vapori foarte scazuta, sunt stabile sub actiunea apei si a oxigenului atmosferic, au viscozitati comparabile cu cea apei si conductibilitati ionice de pana la $0,1 (\Omega cm)^{-1}$, nu induc pericole asupra sanatatii umane;
- permite obtinerea unor nanopulberi cristaline de TiO_2 sub forma anatas, cu un randament anodic de formare intre $85...97\%$ si activitate fotocatalitica superioara comparativ cu produsul similar comercial de provenienta China;

- permite obtinerea unor nanopulberi cristaline de TiO₂ sub forma anatas cu o suprafata specifica egala sau superioara produsului comercial AEROXIDE TiO₂ P25, pentru care este precizata o valoare a acesteia de circa 50 m²/g (www.aerosil.com/product/aerosil/);
- permite obtinerea unor nanopulberi de TiO₂ care se pot incorpora in lacuri, vopsele, sisteme de finisare a acoperirilor sau sub forma de solutii disperse aplicabile prin pulverizare, imersie, etc.
- permite obtinerea unor sisteme disperse nanostructurate cu activitate fotocatalitica superioara in domeniul UV si vizibil al spectrului luminii.

Nanopulberile astfel obtinute au fost caracterizate din punct de vedere al structurii prin difractie de raze X, al suprafatei specifice prin metoda BET folosind adsorbtiia azotului, al porozitatii prin izotermele de adsorbtiie-desorbtiie, al absorbantei prin spectre de reflexie difuza UV-VIS, al dimensiunii si morfologiei particulelor prin microscopie TEM si al degradarii fotocatalitice a poluantilor organici prin urmarirea cineticii de degradare a colorantului Orange II, sub actiunea iradierii UV ($\lambda = 365$ nm) si inregistrarea spectrelor de absorbtiie UV-VIS.

Se prezinta in continuare doua exemple nelimitative de realizare a procedeeului conform inventiei, in legatura cu Figurile 1-6 care reprezinta:

Figura 1 - Difractograma de raze X pentru nanopulbere de TiO₂ obtinuta electrochimic din sisteme pe baza de lichide ionice de tip ILEG- etanol (raport volumic 1:1);

Figura 2 - Micrografi TEM pentru nanopulbere de TiO₂ obtinuta electrochimic din sisteme pe baza de lichide ionice de tip ILEG- etanol (raport volumic 1:1);

Figura 3 - Aria BET pentru pulberea nanometrica de TiO₂ obtinuta electrochimic din sisteme pe baza de lichide ionice de tip ILEG- etanol (raport volumic 1:1)

Figura 4 - Izoterma de adsorbtiie/desorbtiie pentru pulberea nanometrica de TiO₂ obtinuta electrochimic din sisteme pe baza de lichide ionice de tip ILEG- etanol (raport volumic 1:1)

Figura 5 - Spectru de reflexie difuza pentru pulbere nanometrica de TiO₂ obtinuta electrochimic din sisteme pe baza de lichide ionice de tip ILEG- etanol (raport volumic 1:1)

Figura 6 - (a) Spectre de absorbtiie pentru evidentierea degradarii fotocatalitice in cazul unei solutii de colorant organic Orange II cu o concentratie de 20 ppm sub actiunea iradierii UV ($\lambda = 365$ nm) in prezenta a 0.1 g % TiO₂ obtinut conform procedeeului inventiei din exemplul 2, comparativ cu (b) - Spectre de absorbtiie pentru evidentierea degradarii fotocatalitice in cazul unei solutii de compus organic Orange II cu o concentratie de 20 ppm in prezenta a 0.1 g % TiO₂ de provenienta China si (c) - Spectre de absorbtiie in cazul unei solutii de compus organic Orange II in absenta oricarui sistem fotocatalitic.

Exemplul 1

Intr-o celula electrolitica de sticla cu o capacitate de 500 cm³ se introduc 100 ml de lichid ionic format din eutecticul clorura de colina-etilenglicol (1:1 raport molar, notat ILEG), la care se adauga 5mM bromura de tetrabutilamoniu (TBAB), respectiv 0,34 g si 100 ml etanol, astfel incat raportul volumic ILEG:etanol este de 1:1. In celula cu amestecul astfel obtinut, se introduce un anod de titan sub forma de disc cu diametrul de 70 mm si grosimea de 4 mm, astfel incat in electrolit este imersata o fata a discului avand suprafata de 0,3846 dm². Drept contraelectrod se introduce un electrod din tabla de nichel, positionat paralel cu electrodul de titan, iar raportul suprafetelor anod:catod este 1:1. Se aplica un curent continuu de 1 A (respectiv o densitate de curent de 2,6 A/dm²) timp de 6 ore. Electrolitul are initial o temperatura de 25°C, care incepe sa creasca si se mentine constanta la o valoare de 50±10°C. Dupa terminarea procesului electrochimic, se adauga 5-10 ml apa distilata. Produsul intermediar obtinut se supune operatiilor de centrifugare si spalare cu etanol cate 15 min., secventa fiind repetata de 2 ori, dupa care se usuca la etuva la 110°C timp de 1h si in final se calcineaza la cuptor la o temperatura de 500°C timp de 1 h. La aceasta densitate de curent, s-a calculat un randament anodic de 92%.

Analiza prin difractie de raze X a pulberii de TiO₂ rezultate (Figura 1) evidentiaza obtinerea unui material cu un inalt grad de cristalinitate, ca si prezenta integrala a fazei anatas a TiO₂. Aplicand formula lui Scherer ($d = 0,9\lambda/(\beta\cos\theta)$), unde λ este lungimea de unda a radiatiei X, θ este unghiul de difractie si β este latimea integrala a peakului) s-a determinat o dimensiune a particulelor de 12 nm, confirmata si din analiza prin microscopie electronica de transmisie – TEM (Figura 2).

S-au determinat caracteristicile de suprafata, respectiv suprafata specifica, marimea si volumul porilor pentru nanopulberile de TiO₂ obtinute conform procedului inventiei. Suprafata specifica a nanopulberii de TiO₂ conform Exemplului 1, determinata prin metoda BET folosind adsorbția azotului, este de 70,69 m²/g, o valoare mai ridicata decat cea a produsului comercial AEROXIDE TiO₂ P25 (Degussa-Evonik) raportata ca fiind de cca. 50 m²/g (Figura 3). Din izotermele de adsorbție/desorbtie a nanopulberii de TiO₂ inregistrate la temperatura azotului lichid (77K), utilizand un aparat Quantachrome Instrument (NOVA 2000 series) (Figura 4), s-a calculat o dimensiune medie a porilor de 11 nm. Folosind metoda Barrett Joyner-Halenda (BJH) s-a calculat distributia marimii porilor pulberii de TiO₂, derivata din izoterma de desorbție BJH. In Tabelul 1 sunt prezentate, comparativ, datele obtinute pentru: (i) pulberea de TiO₂ obtinuta conform procedului inventiei; (ii) pentru o pulbere de TiO₂ obtinuta conform Brevet US 2009/

0286676 A1 si (iii) pentru o pulbere de TiO₂ obtinuta conform unei metode sol-gel conventionale (prezentata in Brevet US 2009/ 0286676 A1).

Tabelul 1

Tipul de pulbere TiO ₂	Suprafata specifica BET, m ² /g	Volumul porilor BJH (cm ³ /g) ^a	Diametrul porilor (nm) ^b
TiO ₂ (conform Exemplul 1)	70, 69	0, 2	3, 8
TiO ₂ *	63, 37	0, 12	3, 79
TiO ₂ **	47, 50	0,09	2,847

*, ** Exemple din Brevet US 2009/ 0286676 A1 (Tabel 2)

^a - masurat din cantitatea de azot adsorbita la P/P0 = 0,992

^b - estimat din curba de desorbție a izotermei prin metoda BJH.

Din Tabelul 1 se observa ca valoarea suprafetei specifice a pulberii de TiO₂ obtinuta conform procedurii inventiei in Exemplul 1 este superioara celor corespunzatoare altor metode de sinteza, oferindu-i si bune proprietati fotocatalitice.

Alura izotermei din Figura 4 indica o forma tip IV, cu histerezis, caracteristica materialelor mezoporoase. A fost determinat un diametru mediu al porilor de 3,8 nm si un volum al porilor de 0,2 cm³/g, ceea ce incadreaza nanopulberea de TiO₂ obtinuta conform procedurii inventiei in domeniul mezoporos. Valoarea ridicata a suprafetei specifice a pulberii de TiO₂ se datoreaza in principal dimensiunii sale nanometrice si apoi structurii mezoporoase.

Inregistrarea spectrelor de reflexie difuza UV - VIS a pulberii de TiO₂ obtinuta conform inventiei evidentiaza o capacitate de absorbtie superioara in domeniul vizibil al luminii comparativ cu cea a unui produs comercial de provenienta China (Figura 5), cu un maxim catre 525 nm si largirea benzii de absorbtie (asa zisa "coada" a benzii), ceea ce este un indiciu al unei activitati fotocatalitice superioare.

Exemplul 2

Intr-o celula electrolitica de sticla cu o capacitate de 500 cm³ se introduc 100 ml de lichid ionic format din eutecticul clorura de colina - uree (1:2 raport molar, notat IL) la care se adauga 5mM bromura de tetrabutilamoniu (TBAB), respectiv 0,34 g si 100 ml etanol, astfel incat raportul volumic IL:etanol este de 1:1 si se incalzeste la o temperatura de 50±10°C. In celula cu amestecul astfel obtinut se introduce un anod de titan sub forma de disc cu diametrul de 70 mm si grosimea de 4 mm, astfel incat in electrolit este imersata o fata a discului avand suprafata de 0,3846 dm². Drept contraelectrod se introduce un electrod din tabla de nichel, positionat paralel cu electrodul de titan, iar raportul suprafetelor anod:catod este 1:1. Se aplica un curent continuu de 0,75 A (respectiv o densitate de curent de 1,95 A/dm²) timp de 5 ore.

Dupa terminarea procesului electrochimic, se adauga 5-10 ml apa distilata. Produsul intermediar obtinut se supune operatiilor de centrifugare si spalare cu etanol cate 15 min., secventa fiind repetata de 2 ori, dupa care se usuca la etuva la 110°C timp de 1h si in final se calcineaza la cuptor la o temperatura de 500°C timp de 1 h. La aceasta densitate de curent, s-a calculat un randament anodic de 97%.

Pulberea astfel obtinuta se utilizeaza pentru determinarea activitatii fotocatalitice, prin urmarirea cineticii de degradare a compusului Orange II, sub actiunea iradierii UV ($\lambda = 365$ nm). Astfel, intr-un pahar Berzelius de 1 L se introduc 25 ml solutie Orange II avand concentratia de 20 ppm, peste care se adauga 0,0125 g nanopulbere de TiO₂ obtinuta conform procedurii inventiei (proba a). Pentru comparatie, se prepara probe similare de solutie Orange II la care se adauga aceeasi cantitate de TiO₂ de provenienta China (proba b), respectiv solutie Orange II in absenta oricarui sistem fotocatalitic (proba c). Suspensiile au fost mai intai agitate la intuneric timp de 30min. pentru a se atinge echilibrul de sorbtie al compusului organic, apoi a fost pornita iradierea UV a probelor. La intervale de timp prestabilite au fost prelevate esantioane de 3ml solutie si filtrate printr-o membrana de 0,22 μ m pentru a indeparta particulele de TiO₂ din suspensie. Schimbarea concentratiei fiecarei alicote a fost masurata spectrofotometric la valoarea maximului de absorbanta al compusului Orange II pentru care in prealabil a fost trasata curba de etalonare. Procesul de degradare s-a desfasurat la temperatura camerei. Cinetica degradarii fotocatalitice este prezentata in Figura 6. Solutia pe baza de pulbere de TiO₂ obtinuta electrochimic conform procedurii inventiei asigura un randament de degradare fotocatalitica ridicat. Din determinarea concentratiei de Orange II initial si dupa 6 ore de iradiere, s-a determinat un randament de degradare fotocatalitica de 95,5% pentru pulberea de TiO₂ obtinuta electrochimic conform procedurii inventiei, fata de o valoare de 84,85% in cazul utilizarii pulberii de TiO₂ de provenienta China.

REVENDICARE

1. Procedeu electrochimic de obtinere a dioxidului de titan (TiO_2) sub forma de pulbere solida alcatuita din particule nanocristaline, **caracterizat prin aceea ca** se dizolva electrochimic un anod de titan, sub actiunea unui curent continuu, la densitati de curent in domeniul $2...5 \text{ A/dm}^2$, la o temperatura de $40...70^\circ\text{C}$, timp de $2...6$ ore, intr-un mediu electrolitic din lichide ionice cu impact minim asupra mediului, pe baza de amestecuri eutectice clorura de colina- etilenglicol (1:1 raport molar, notat ILEG) sau clorura de colina-uree (1:2 raport molar, notat IL), la care se adauga $0.004...0.006\text{M}$ bromura de tetrabutilamoniu si etanol intr-un raport volumic de 2:1 si 1:1 fata de lichidul ionic, obtinandu-se un produs intermediar care, dupa separarea din mediul de reactie, este spalat cu etanol, uscat si calcinat la 500°C , rezultand in final o nanopulbere de TiO_2 sub forma anatas cristalina, cu un randament anodic anodic de formare intre $85...97\%$.

2. Pulbere de TiO_2 obtinuta conform procedului de la revendicarea 1 **caracterizata prin aceea ca** se prezinta sub forma anatas cristalina, cu dimensiuni ale particulelor de $10...20 \text{ nm}$, suprafata specifica de $60...90 \text{ m}^2/\text{g}$, cu un diametru mediu al porilor de $3,8 \text{ nm}$ si si un volum al porilor de $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$, ceea ce o incadreaza in domeniul mezoporos, cu o capacitate de absorbtie superioara in domeniul vizibil al luminii, evidentiata printr-un maxim catre 525 nm si o largire a benzii de absorbtie (asa zisa "coada" a benzii), determinand o activitate fotocatalitica superioara, evaluata printr-un randament de degradare fotocatalitica a compusilor organici/anorganici poluanti de peste 90% .

14-09-2010

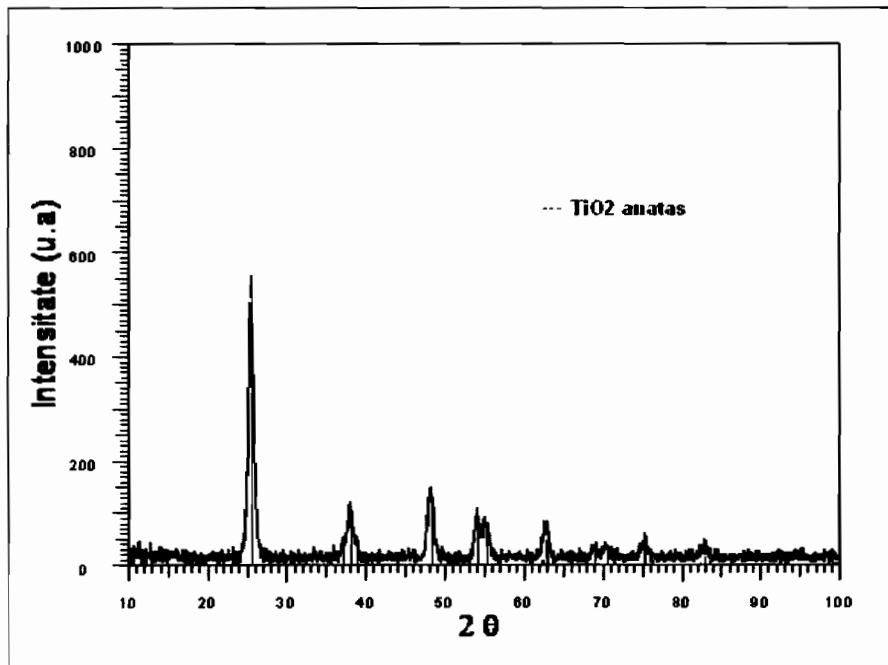


Figura 1 - Difractograma de raze X pentru nanopulbere de TiO₂ obtinuta electrochimic din sisteme pe baza de lichide ionice de tip ILEG- etanol (raport volumic 1:1)

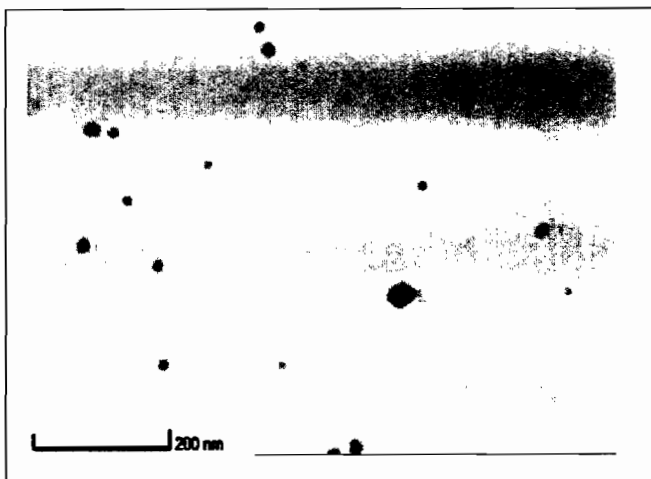


Figura 2 - Micrografii TEM pentru nanopulbere de TiO₂ obtinuta electrochimic din sisteme pe baza de lichide ionice de tip ILEG- etanol (raport volumic 1:1);

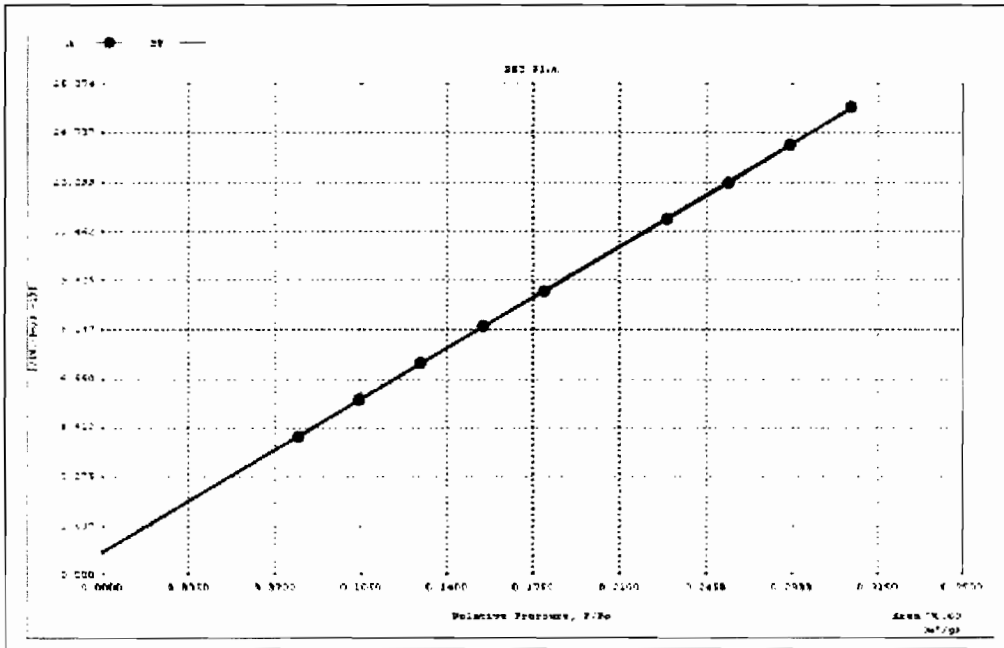


Figura 3 - Aria BET pentru pulberea nanometrica de TiO₂ obtinuta electrochimic din sisteme pe baza de lichide ionice de tip ILEG- etanol (raport volumic 1:1)

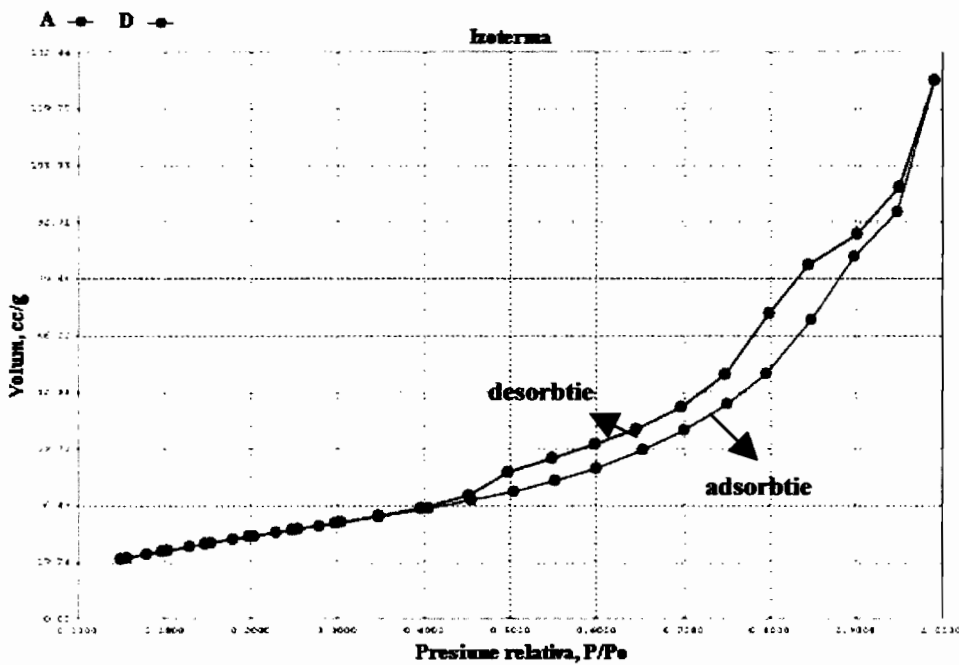


Figura 4 - Izoterma de adsorbție/desorbție pentru pulberea nanometrica de TiO₂ obtinuta electrochimic din sisteme pe baza de lichide ionice de tip ILEG- etanol (raport volumic 1:1)

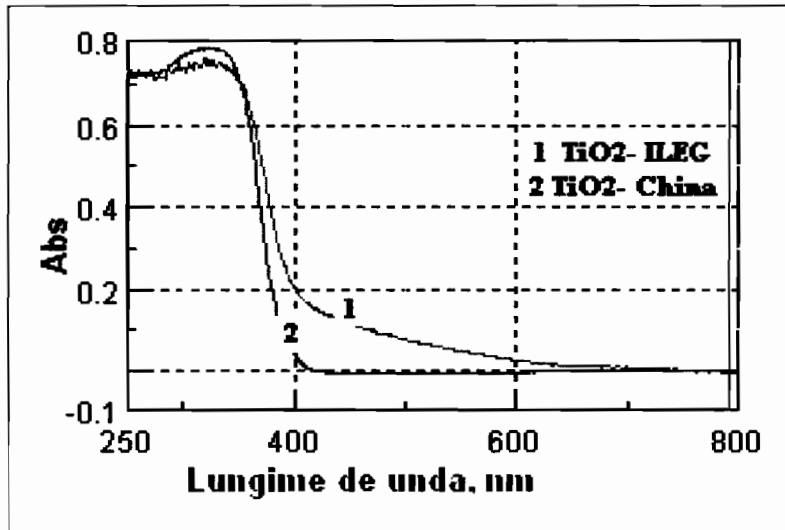


Figura 5 - Spectru de reflexie difuza pentru pulbere nanometrica de TiO_2 obtinuta electrochimic din sisteme pe baza de lichide ionice de tip ILEG- etanol (raport volumic 1:1)

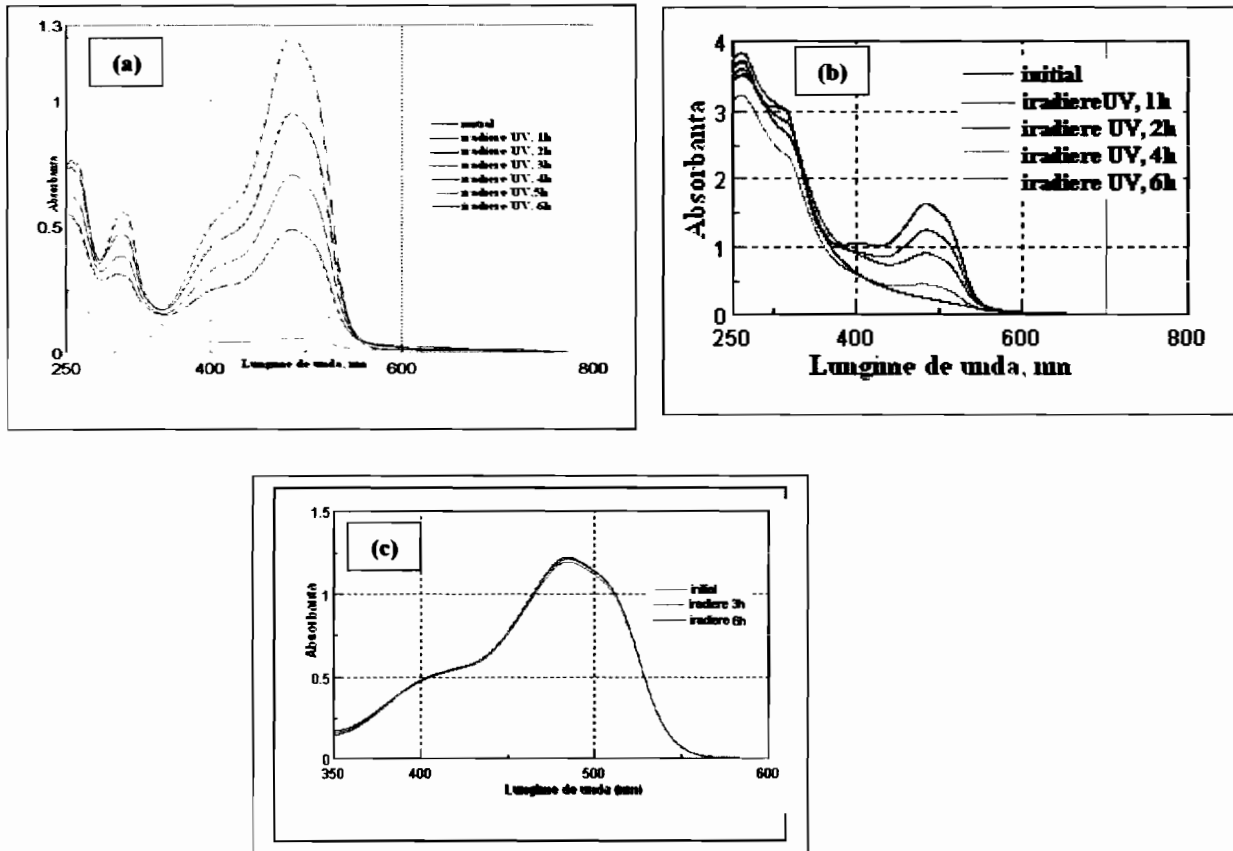


Figura 6 – (a) Spectre de absorbtie pentru evidentiarea degradarii fotocatalitice in cazul unei solutii de colorant organic Orange II cu o concentratie de 20 ppm sub actiunea iradierii UV ($\lambda = 365$ nm) in prezenta a 0, 1 g % TiO_2 obtinut conform procedeeului inventiei din exemplul 2, comparativ cu (b) - Spectre de absorbtie pentru evidentiarea degradarii fotocatalitice in cazul unei solutii de compus organic Orange II cu o concentratie de 20 ppm in prezenta a 0, 1 g % TiO_2 de provenienta China si (c) - Spectre de absorbtie in cazul unei solutii de compus organic Orange II in absenta oricarui sistem fotocatalitic